

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-127168

(43)Date of publication of application : 08.05.2002

(51)Int.Cl. B29C 41/28
C08J 3/11
C08J 5/18
C08K 5/02
C08K 5/05
C08L 1/10
G02B 5/30
// B29K 1:00
B29L 7:00

(21)Application number : 2000-322289

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.10.2000

(72)Inventor : MIYAJI YOJI
SUGO TSUTOMU
NAKAJIMA HIROSHI

(54) METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE ESTER FILM**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a cellulose ester film which can be peeled off easily even when a film-making speed is high.

SOLUTION: In the method for producing the cellulose ester film in which dope prepared by dissolving the cellulose ester in a solvent is cast from a casting die on a casting support, and the film formed by drying the dope cast on the support to a certain extent is peeled off, the content of the cellulose ester in the dope is 10-30 wt.%, and the solvent comprises 70-90 wt.% of methylene chloride and 10-30 wt.% of a lower alcohol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-127168

(P2002-127168A)

(43) 公開日 平成14年5月8日(2002.5.8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
|-------------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| B 2 9 C 41/28 | | B 2 9 C 41/28 | 2 H 0 4 9 |
| C 0 8 J 3/11 | C E P | C 0 8 J 3/11 | C E P 4 F 0 7 0 |
| 5/18 | C E P | 5/18 | C E P 4 F 0 7 1 |
| C 0 8 K 5/02 | | C 0 8 K 5/02 | 4 F 2 0 5 |
| 5/05 | | 5/05 | 4 J 0 0 2 |
| 審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2000-322289(P2000-322289)

(22) 出願日 平成12年10月23日(2000.10.23)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 宮地 洋史

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 須郷 勉

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100085109

弁理士 田中 政浩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロースエステルフイルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製膜速度が高速であっても良好に剥ぎ取れるようにしたセルロースフイルムの製造方法を提供する。

【解決手段】 セルロースエステルを溶媒に溶解したドープを流延ダイより流延支持体に流延し、流延支持体上に流延されたドープをある程度乾燥させて形成したフイルムを剥ぎ取ってセルロースエステルフイルムを製造する方法において、前記ドープのセルロースエステルの含有量が10～30重量%で、かつ溶媒が、70～90重量%のメチレンクロライドと、10～30重量%の低級アルコールとからなっている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セルロースエステルを溶媒に溶解したドープを流延ダイより流延支持体に流延し、流延支持体上に流延されたドープをある程度乾燥させて形成したフィルムを剥ぎ取ってセルロースエステルフィルムを製造する方法において、前記ドープのセルロースエステルの含有量が 10～30 重量%で、かつ溶媒が、70～90 重量%のメチレンクロライドと、10～30 重量%の低級アルコールとからなることを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 2】 前記ドープを流延支持体に 20m/min 以上で流延し、かつ、流延支持体から剥ぎ取る際のフィルム中の残留溶媒量が 90 重量%以下である請求項 1 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 3】 前記フィルム中の残留溶媒量が 40～60 重量%である請求項 2 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 4】 前記フィルムの厚みが 0.02～1.2 mm で、フィルムを流延支持体から剥ぎ取る際の剥取荷重が 294 mN 以下 (30 g/mm 以下) である請求項 1、2 又は 3 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 5】 前記フィルムの厚みが 0.03～0.5 mm である請求項 4 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 6】 前記セルロースエステルの原料セルロースが、リンター及び木材パルプの少なくとも一種である請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 7】 前記セルロースエステルの原料セルロースが、リンター及び木材パルプであり、木材パルプの含有量が 30～90 重量%である請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 8】 前記ドープが、90 重量%以上のメチレンクロライドと 10 重量%以下の低級アルコールとからなる混合溶媒にセルロースエステルを溶解して中間ドープを調製する中間ドープ調製工程と、該中間ドープ調製工程で調製された中間ドープに低級アルコールを添加する低級アルコール添加工程とで調製されている請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 9】 前記中間ドープ調製工程及び低級アルコール添加工程の少なくとも一方において、40～200℃に加熱する請求項 8 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 10】 前記中間ドープ調製工程及び低級アルコール添加工程の少なくとも一方において、70～150℃に加熱する請求項 9 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 11】 前記セルロースエステルが、58.0～62.5 重量%の平均酢化度を有するセルロースアセテートである請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 12】 前記セルロースエステルが、60.5～61.2 重量%の平均酢化度を有するセルロースアセテートである請求項 11 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

10 【請求項 13】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 又は 12 のセルロースエステルフィルムの製造方法で製造されたセルロースエステルフィルムからなることを特徴とする偏光板用保護膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、流延支持体からの剥ぎ取り性を良好にしたセルロースエステルフィルムの製造方法に関するものである。

【0002】

20 【従来の技術】セルロースエステルフィルムは、透明性がよく、機械的強度が大きく、かつ、湿度の変化及び熱にともなう寸法変動が小さい（寸法安定性がよい）ので、偏光板保護膜、写真感光材料等に広く用いられている。

【0003】このようなセルロースエステルフィルムは溶液製膜方法により製造されており、この溶液製膜方法は、セルロースエステルを溶媒に溶解したドープを流延ダイより流延支持体に流延し、流延支持体上に流延されたドープをある程度乾燥させて形成したフィルムを剥ぎ取り、そして、さらに乾燥させて製品としてのセルロースエステルフィルムを製造するものである。

【0004】

30 【発明が解決しようとする課題】このような溶液製膜方法でセルロースエステルフィルムを製造する際、製膜の高速化（流延支持体の走行速度の高速化）が要求されている。しかしながら、高速化すると、流延支持体上のフィルムの残留揮発分が高くなり、流延支持体から剥ぎ取れなくなるものであった。特に、原料セルロースとして木材パルプを使用すると、リンターよりコストが安く好ましいのであるが、リンターより剥ぎ取り性が悪く、大きな問題であった。

40 【0005】残留揮発分を下げるためには、流延支持体の温度を高くすることにより行えるが、流延支持体の温度を高くするとドープが発泡してしまうものである。また、乾燥風の温度を上げたり、乾燥風の吹き付け量を多くしたりすることにより、残留揮発分を下げるができるが、面状品質が悪化する等の問題があり乾燥風による方法にも自ずと限界があった。したがって、流延支持体の温度、乾燥条件等を変更させないで、製膜速度を高速化しても良好に剥ぎ取れるようにする技術が要望され

50

ていた。また、特公昭 62-4208 号公報、特開平 10-316701 号公報等に製膜速度を向上させる技術が提案されているが、十分ではなかった。

【0006】本発明は、以上の問題点を解決し、流延支持体の温度、乾燥風の温度等の条件を変更することなく、製膜速度が高速であっても良好に剥ぎ取れるようにセルロースフィルム of 製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討し、ドーブのセルロースエステルの含有量と、溶媒を構成する物質及び含有量とが特定の範囲であると、良好に剥ぎ取ることができる揮発分領域が拡大することを見出し、本発明を完成させたものである。

【0008】本発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法は、セルロースエステルを溶媒に溶解したドーブを流延ダイより流延支持体に流延し、流延支持体上に流延されたドーブをある程度乾燥させて形成したフィルムを剥ぎ取ってセルロースエステルフィルムを製造する方法において、前記ドーブのセルロースエステルの含有量が 10～30 重量%で、かつ溶媒が、70～90 重量%のメチレンクロライドと、10～30 重量%の低級アルコールとからなることを特徴として構成されている。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法においては、ドーブのセルロースエステルの含有量が 10～30 重量%、好ましくは 15～30 重量%、最も好ましくは 17～25 重量%である。セルロースエステルの含有量が 10 重量%未満であると、揮発溶媒成分が多すぎて乾燥負荷が増大し、限界流延速度が低下してしまう（低下する傾向にある）。また、製膜の高速化、フィルム製膜時の乾燥効率の点からなるべく高濃度であることが好ましいが、30 重量%を超えると、溶液粘度が増大するために流動性が低下しやすく、筋故障が発生するなどフィルムの外観が損なわれやすい。

【0010】セルロースエステルとしては、セルロースの低級脂肪酸エステル（例：セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレートおよびセルロースアセテートプロピオネート）が代表的である。低級脂肪酸は、炭素原子数 6 以下の脂肪酸を意味する。セルロースアセテートには、セルローストリアセテート（TAC）やセルロースジアセテート（DAC）が含まれる。

【0011】セルロースエステルは、平均酢化度が 58.0～62.5 重量%であることが好ましく、60.5～61.2 重量%であることがより好ましい。平均酢化度が 58 重量%以上であるセルロースアセテートは、一般にトリアセチルセルロースに分類され、寸度安定

性、耐湿熱性、吸水膨張性などを高めるためには、酢化度は 58%以上であることが好ましい。なお、酢化度は 62.5%が最大である。

【0012】セルロースエステルの原料セルロースとしては、リントー及び木材パルプを用いることが好ましく、木材パルプの含有量が 30～90 重量%であることがより好ましく、50～75 重量%が最も好ましい。木材パルプが 30 重量%未満であると、木材パルプを使用しただけのコストの低減効果が小さく、また、木材パルプの含有量が 90 重量%を超えると、剥ぎ取り性が悪くなり、剥げ残りが発生するおそれがある。

【0013】本発明において、ドーブの溶媒は、70～90 重量%のメチレンクロライドと、10～30 重量%の低級アルコールとからなり、好ましくは 80～87 重量%のメチレンクロライドと、13～20 重量%の低級アルコールとからなっている。メチレンクロライドが 70 重量%未満で低級アルコールが 30 重量%を超えると、溶解性が悪化するため、ドーブを調整しにくくなり、透明性も失われる（異物—未溶解物—が増加する）。さらに、溶液粘度増大により流動性が低下しやすく、また、固化しやすいことから筋故障が発生するなどフィルムの外観が損なわれやすい。また、メチレンクロライドが 90 重量%を超え低級アルコールが 10 重量%未満であると、剥離性が十分に改善されず、剥げ残りが発生するおそれがある。

【0014】低級アルコールとしては、例えば、低級脂肪族アルコールの例には、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールおよび n-ブタノールが含まれる。

【0015】ドーブには可塑剤が含有されている。可塑剤としては特に限定はないが、リン酸エステル系では、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ピフェニルジフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系では、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート等、グリコール酸エステル系では、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等を単独あるいは併用するのが好ましい。

【0016】本発明においては、ドーブを流延支持体に 20m/min 以上で流延し、かつ、流延支持体からの剥ぎ取り時におけるフィルム中の残留溶媒量が 90 重量%以下であることが好ましく、残留溶媒量が 40～60 重量%であることがより好ましい。残留溶媒量が 90 重量%を超えると、フィルム（ベース）強度がフィルムと支持体間の密着力より小さく（自己支持性を持たない）、フィルムが破壊され支持体上に剥げ残りが発生す

る。

【0017】本発明においては、流延支持体上のフィルムの厚みが0.02～1.2mmであることが好ましく、0.03～0.50mmであることがより好ましい。フィルムの厚みが0.02mm未満であると、ドープを支持体上に押し出した時に、外乱をうけてドープ層表面に面状故障が発生しやすく、剥ぎ取った後の乾燥工程ではシワが発生しやすくなるなど、フィルムの外観が損なわれやすい。また、剥ぎ取り時に塑性変形が起こりやすく、剥げダン状のムラが発生してしまう。また、フィルム厚みが1.2mmを超えると、剥ぎ取り領域（フィルムが自己支持性を持つ）まで乾燥させるには、揮発溶解成分が多すぎて乾燥負荷が増大し、限界流延速度が低下してしまう。また、厚みムラが大きくなる傾向にある。

【0018】本発明に置いては、フィルムを流延支持体から剥ぎ取る際の剥取荷重が294mN以下（30g/mm以下）であることが好ましく、98mN以下（10g/mm以下）であることがより好ましい。剥取荷重が294mN/mmを超えると、フィルム（ベース）降伏力が支持体とフィルム間の密着力よりも小さいことにより、塑性変形で剥げダン状のムラが発生する。

【0019】本発明におけるドープ（セルロースエステルの含有量が10～30重量%で、溶媒が、70～90重量%のメチレンクロライドと10～30重量%の低級アルコールからなる）を調製するには、メチレンクロライドと低級アルコールとからなる溶媒に、セルロースエステル、可塑剤等を溶解して行ってもよいが、低級アルコールの二段階に分けて混合して行うことが好ましい。すなわち、90重量%以上のメチレンクロライドと10重量%以下の低級アルコールとからなる混合溶媒にセルロースエステルを溶解して中間ドープを調製する中間ドープ調製工程と、該中間ドープ調製工程で調製された中間ドープに低級アルコールを添加する低級アルコール添加工程とでドープを調製することが好ましい。このように二段階に分けて低級アルコールを混合することにより、ドープ中の異物の数を少なくすることができる。すなわち、低級アルコールの比率が増加すると、セルロースエステルの溶解性が悪化し異物の数が増加するものであるが、このように二段階に分けて低級アルコールを混合することにより改善することができる。

【0020】また、中間ドープ調製工程及び低級アルコール添加工程の少なくとも一方において、40～200

℃に加温することが好ましく、70～150℃に加温することがより好ましい。中間ドープ調製工程及び低級アルコール添加工程の少なくとも一方において加温することにより、異物（未溶解物）の数をより少なくすることができる。加温温度が40℃未満であると、異物（未溶解物）の数を少なくする効果が小さく、また、加温温度が200℃を超えると、セルローストリアセテートが熱分解する恐れがある。加温は、粉体と溶媒との混合により得られた混合物を、溶媒が沸騰しないように調整された圧力下で、溶媒の沸点以上の温度まで加熱し、加温温度は溶媒の沸点に応じて決定する。なお、ドープを一度に調製する場合であっても、調製時に同様に加温することが好ましい。

【0021】本発明により製造されたセルロースエステルフィルムは、各種用途に適用することができ、例えば、偏光板保護膜、写真感光材料に好適である。

【0022】

【実施例】以下、本発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0023】まず、メチレンクロライド、メチルアルコール、セルローストリアセテート、トリフェニルフォスフェート及びビフェニルジフェニルフォスフェートからなるドープを調製した。このドープを流延支持体に流延し、このドープをある程度乾燥させて流延支持体から剥ぎ取り、さらに乾燥させてセルローストリアセテートフィルムを得た。ドープの組成及び溶媒の組成を表1に示し、ドープ調製時の加温温度、フィルム厚み、剥離性及び異物の数を表2に示す。

【0024】なお、実施例1～4は、溶媒におけるメチルアルコール含有量が13重量%のドープを加温することなく一度に調製したものであり、実施例5～8は、溶媒におけるメチルアルコール含有量が13重量%のドープを、加温することなく二段階で調製したものであり、実施例9～12は、メチルアルコール含有量が13重量%のドープを加温しつつ一度に調製したものであり、実施例13～16は、溶媒におけるメチルアルコール含有量が13重量%のドープを加温しつつ二段階で調製したものである。比較例1～4は、溶媒におけるメチルアルコール含有量が8重量%のドープを加温することなく一度に調製したものである。

【0025】

【表1】

| | ドープ組成 (重量%) | | | | | 溶媒組成 (重量%) | |
|---------------|-------------|---------------|-------------------|-----------|----------|------------|----------|
| | トリアセチルセルロース | トリフェニルフォスフェート | ビフェニルジフェニルフォスフェート | メチレンクロライド | メチルアルコール | メチレンクロライド | メチルアルコール |
| 比較例1～4 | 17.1 | 1.3 | 0.6 | 74.5 | 6.5 | 92 | 8 |
| 実施例1～4, 9～12 | 17.1 | 1.3 | 0.6 | 70.5 | 10.5 | 87 | 13 |
| 実施例5～8, 13～16 | 17.1 | 1.3 | 0.6 | 70.5 | 6.1～10.5 | 92～87 | 8～13 |

【0026】

【表2】

| | 溶媒組成 (メチレンクロライド/ メチルアルコール) | メチルアルコール 後添加 | 原料セルロース (重量%) | 90℃ 加温 | フィルム 厚み (mm) | 剥離性 | 異物 |
|-------|----------------------------------|-----------------|--------------------|-----------|--------------------|-----|-------|
| 比較例1 | 92/8 | なし | リンター100 | なし | 0.08 | × | 560 |
| 比較例2 | 92/8 | なし | リンター70 木材バンプ 30 | なし | 0.08 | × | 580 |
| 比較例3 | 92/8 | なし | リンター30 木材バンプ 70 | なし | 0.08 | × | 600 |
| 比較例4 | 92/8 | なし | リンター30 木材バンプ 70 | なし | 0.04 | × | 550 |
| 実施例1 | 87/13 | なし | リンター100 | なし | 0.08 | ○ | >2000 |
| 実施例2 | 87/13 | なし | リンター70 木材バンプ 30 | なし | 0.08 | ○ | >2000 |
| 実施例3 | 87/13 | なし | リンター30 木材バンプ 70 | なし | 0.08 | ○ | >2000 |
| 実施例4 | 87/13 | なし | リンター30 木材バンプ 70 | なし | 0.04 | ○ | >2000 |
| 実施例5 | 87/13 | 92/8-87/13 | リンター100 | なし | 0.08 | ○ | 1300 |
| 実施例6 | 87/13 | 92/8-87/13 | リンター70 木材バンプ 30 | なし | 0.08 | ○ | 1300 |
| 実施例7 | 87/13 | 92/8-87/13 | リンター30 木材バンプ 70 | なし | 0.08 | ○ | 1400 |
| 実施例8 | 87/13 | 92/8-87/13 | リンター30 木材バンプ 70 | なし | 0.04 | ○ | 1200 |
| 実施例9 | 87/13 | なし | リンター100 | あり | 0.08 | ○ | 100 |
| 実施例10 | 87/13 | なし | リンター70 木材バンプ 30 | あり | 0.08 | ○ | 110 |
| 実施例11 | 87/13 | なし | リンター30 木材バンプ 70 | あり | 0.08 | ○ | 120 |
| 実施例12 | 87/13 | なし | リンター30 木材バンプ 70 | あり | 0.04 | ○ | 100 |
| 実施例13 | 87/13 | 92/8-87/13 | リンター100 | あり | 0.08 | ○ | 40 |
| 実施例14 | 87/13 | 92/8-87/13 | リンター70 木材バンプ 30 | あり | 0.08 | ○ | 40 |
| 実施例15 | 87/13 | 92/8-87/13 | リンター30 木材バンプ 70 | あり | 0.08 | ○ | 42 |
| 実施例16 | 87/13 | 92/8-87/13 | リンター30 木材バンプ 70 | あり | 0.04 | ○ | 35 |

【0027】＜剥離性＞フィルム中の残留溶媒量が4.5重量%において、剥ぎ取った際の状態を目視観察した。

○：剥げダン、剥げ残りの発生なし。

×

××：剥げダン、剥げ残りとも発生。

【0028】＜異物の数＞1cm²当たりの0.01mmを超える異物の個数を、東洋濾紙株式会社製#63を

【0029】

【発明の効果】本発明は、以上のようにドープ中のセルロースエステルの含有量を特定の範囲とするとともに、溶媒を構成するメチレンクロライドと低級アルコールとの重量比を特定の範囲とすることにより、流延支持体からフィルムを良好に剥ぎ取ることができ、その結果、製膜速度の高速化を図ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テーマコード* (参考)

C08L 1/10

C08L 1/10

G02B 5/30

G02B 5/30

// B29K 1:00

B29K 1:00

B29L 7:00

B29L 7:00

(72)発明者 中嶋 浩

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

F ターム (参考) 2H049 BA02 BB33 BC09
4F070 AA02 AC33 AC36 AE28 CA11
CB05 CB11
4F071 AA09 AC03 AC05 AE19 AG34
AH19 BA02 BB02 BC01 BC12
4F205 AA01 AC05 AG01 AH73 AR01
AR06 AR08 AR12 AR20 GA07
GB02 GC07 GE03 GE06 GE22
GE24 GF06 GF21 GF24 GN21
GN24 GN29
4J002 AB021 EB026 EC037 GQ00